

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-168875

(43)Date of publication of application : 30.07.1986

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 60-009099

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.01.1985

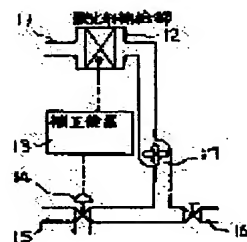
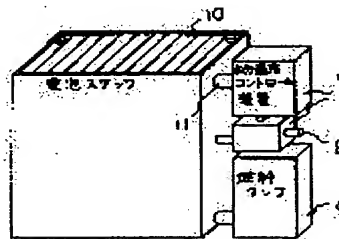
(72)Inventor : KUMAGAI TERUO
KAMO YUICHI
TAKEUCHI SEIJI
EBARA KATSUYA
TAMURA HIROKI

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain the amount of electrolyte constant to obtain steady electric output for a long time by circulating part of oxidizing agent exhaust gas of a fuel cell to return to the cell, and controlling heat quantity added to added water based on the exhaust gas temperature.

CONSTITUTION: A cell stack 10 consists of cells each of which comprises a fuel electrode, oxidizing agent electrode, and ion exchange film containing sulfuric acid and placed between both electrodes. A water content controller 7 is installed in an oxidizing agent supply hole 11 to the stack 10. A correction device 13 feedback controls the temperature of an oxidizing agent supply unit 12 so as to keep 40° C and the controller 7 controls the amount of oxidizing agent electrode exhaust gas. The water content in the oxidizing agent supplied to the stack 10 is controlled so as to keep a water vapor partial pressure of 5~8%, and the electrolyte retaining amount is kept constant and steady electric output is obtained for a long time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-168875

⑪ Int. Cl.⁴
H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

J-7623-5H

⑬ 公開 昭和61年(1986)7月30日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池

⑮ 特 願 昭60-9099

⑯ 出 願 昭60(1985)1月23日

⑰ 発 明 者	熊 谷	輝 夫	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	加 茂	友 一	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	武 内	潮 士	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	江 原	勝 也	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	田 村	広 毅	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 出 願 人	株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地			
⑰ 代 理 人	弁理士 秋本 正実			

明 細 書

発明の名称 燃料電池

特許請求の範囲

1. 酸素を含むガスを酸化剤として用いると共に運転条件下で平衡組成とならない電解液を用いた燃料電池において、該燃料電池の酸化剤排出ガスの1部を循環せしめて燃料電池内へ戻す手段を設けたことを特徴とする燃料電池。
2. 前記の酸化剤排出ガスの1部を循環せしめる手段は、当該燃料電池の温度を検出する手段を備え、検出した温度に基づいて酸化剤排出ガスの循環流量を制御する構造であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の燃料電池。
3. 前記の酸化剤排出ガスの1部を循環せしめる手段は、酸化剤排出ガス中の水分濃度を検出する手段を備え、検出した濃度に基づいて酸化剤排出ガスの循環流量を制御する構造であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の燃料電池。
4. 前記の酸素を含むガスは空気であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の燃料電池。

5. 前記の燃料電池は、燃料として液体燃料を用いるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の燃料電池。

6. 前記の液体燃料はメタノールであることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の燃料電池。

7. 酸素を含むガスを酸化剤として用いると共に運転条件下で平衡組成とならない電解液を用いた燃料電池において、該燃料電池に供給される酸化剤に水を添加する装置を備え、更に、上記の水を添加する装置は、燃料電池の排ガスを熱源として、かつ、該排ガスの温度に基づいて添加水に与える熱量を制御することによって発生蒸気量を制御する機能を備えたものとすることを特徴とする。

8. 前記の酸素を含むガスは空気であることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の燃料電池。

9. 前記の燃料電池は、燃料として液体燃料を用いるものであることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の燃料電池。

10. 前記の液体燃料はメタノールであることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は燃料電池に係り、特に、電解液量を一定に保ち得るように改良した燃料電池に関するものである。

〔発明の背景〕

燃料電池については、特開昭38-3162号公報に掲載された発明、及び特開昭58-112264号公報に掲載された発明が公知である。

燃料電池は、燃料と酸化剤を供給し、電極上で電気化学的な反応を進行させ直接電気エネルギーを取り出すもので、高効率で電気エネルギーが得られる電源として実用化が期待されている。特に、可搬用小型電源として液体燃料を用いるものの中でもメタノール-空気酸性電解質燃料電池（以下、メタノール燃料電池と略記）が注目を集めている。

この種の燃料電池の単位構成は、第4図に示すように燃料極1と酸化剤極2とこの電極間に電解質3（例えば、硫酸を含んだイオン交換膜）から成り、これを積層することにより燃料電池が構成

室温の水をそれぞれ水素と酸素ガスでバブリングするという室温の蒸気圧分の水の供給であり、供給水分が不足で電解液の保持量を維持できない。また、リン酸電解液を用いた特開昭58-112264号があるが、これは電池内の電解液に電流を流し抵抗を求め、その抵抗を所定の値に維持するように外部から水蒸気を添加して電解液の濃度を所定濃度一定にするものである。上記提案では、外部からの電源及び水蒸気が必要であるとともに制御系が複雑になるという問題がある。

次に、電解質の液量保持について詳説する。第4図について既述したごとく、燃料電池は、燃料極1と酸化剤極2と電解質3とを主たる構成部材とし、かつ、燃料と酸化剤とをそれぞれ供給する2個のセパレータ4、同4を備えている。電極は例えば1種以上の白金族元素を主成分とする触媒を導電性の多孔質担体上に担持した触媒層6を導電性多孔質基板5上に塗布結着したものから成っている。この単位電池を積層することにより電池が構成される。この単位電池の形成あるいは積層

される。このように電解質に液体電解液を用いる燃料電池においては、電解液の保持量を安定に維持することが重要である。特にガス拡散電極においては、初期の電解液保持量及び運転時における蒸発、飛散等による保持量の変動によつて電池性能が大きく変化する。電解液の保持量が少ないと電極面積を小さくしてしまうとともに電池の内部抵抗が大きくなり、保持量が多すぎると電極を覆つてしまい電極面積が減少するため、電池性能が低くなることが考えられる。特に、電池運転時には蒸発により電解液の保持量が減少してしまう問題がある。このことから、電池運転時等、電解液の保持量を維持することが重要であり、そのためには電池運転時に電解液の平衡保持量を考慮した水分を電池に供給する必要がある。

メタノール燃料電池を含め液体燃料を使用する燃料電池においては、上記を考慮した発明は未だ為されていない。水素-酸素気体燃料電池としては、アルカリ電解質を用いた前記の特開昭38-3162号があるが、これは水素極と酸素極の両極に

して電池を形成する際は、電気化学反応の水素イオンの移動を十分にするため、及び接触抵抗を小さくするためガス拡散電極である酸化剤極2に電解液を保持させる。

第2図に酸化剤極に保持させた電解液の保持量と電流密度60mA/cm²での単位電池の初期電池電圧の関係を示す（60℃設定）。図より、電解液保持量が小さい所では電解液が不足のため電極上の反応の面積が小さく、電解液保持量が多い所では触媒表面が電解液に覆われて反応面積が減少するため性能が低下する。このことから、電池性能を高くするためには、電解液保持量を所定の値に保つことが重要である。この結果は、電池の運転初期の性能で、電解液保持量は運転開始時には十分である。しかし長時間運転を続けることにより電解液は運転温度60℃の平衡濃度まで濃縮され、これによつて電解液保持量が不足になり電池性能が低下するという問題がある。本発明者らはこの平衡状態を考慮して、電解液の初期保持量の増加及び電解液濃度の高い電解液を用いてみたが、電

池性能が安定するのに長時間を要するとともに電池電圧が低いという結果であつた。

以上のことから、電池電圧を向上させ、かつ長時間性能を維持するためには運転状態の電解液の状態を考慮することが必要であり、そのためには酸化剤極の電解液保持量を所定の保持量に維持する必要がある。

〔発明の目的〕

本発明は上述の事情に鑑みて為されたもので、電解液量を一定に保持して電氣的出力を長時間にわたつて安定せしめ得る燃料電池を提供しようとするものである。

〔発明の概要〕

上記の目的を達成するために制作した本発明の燃料電池について、先ず、その基本的原理を次に説明する。

本発明者等は、本燃料電池の開発において鋭意検討を重ねた結果、運転中（80℃）の単位電池における酸化剤極の電解液保持量は、保持した硫酸と水蒸気分圧によつて平衡値が定まることに着

目した。この関係を第3図に示す。

本発明は、上記の水分濃度の依存性を利用するものであり、酸化剤極へ供給される酸化剤中の水分濃度を所定濃度一定にコントロールする。

上述の原理に基づいて前記の目的（電解液量を一定に保持する）を達成するため、第1の発明は酸素を含むガスを酸化剤として用いると共に運転条件下で平衡組成とならない電解液を用いた燃料電池において、該燃料電池の酸化剤排出ガスの1部を循環せしめて燃料電池内へ戻す手段を設けたことを特徴とする。

また、前記と同一の目的を達成する為、第2の発明は、酸素を含むガスを酸化剤として用いると共に運転条件下で平衡組成とならない電解液を用いた燃料電池において、該燃料電池に供給される酸化剤に水を添加する装置を備え、更に、上記の水を添加する装置は、燃料電池の排ガスを熱源として、かつ該排ガスの温度に基づいて添加水に与える熱量を制御することによつて発生蒸気量を制御する機構を備えたものとしたことを特徴とする。

〔発明の実施例〕

第4図について述べた燃料極1を、本実施例においては次のように構成する。

炭素粉末（ファーンズブラック：商標名・キヤボット社製）に白金とルテニウムとして50wt%担持した触媒粉末を1.15gとり蒸留水2mlを加えよく混練し、次にポリテトラフルオロエチレン液（PTFE、ダイキン製：商標名・ポリフロンデイスパージョンD1、2.5倍希釈）を1ml加え混合する。このペーストをカーボンペーパー（E-715：商標名・呉羽化学製）100×128mmに均一に塗布し、乾燥後、300℃で窒素雰囲気中で約30分焼成する。以上のように構成した燃料極を燃料極電極Aと名付ける。

次に、第4図について述べた酸化剤電極2を、本実施例においては次の如く構成する。

炭素粉末に白金として30wt%担持した触媒粉末を0.77gとり蒸留水を加えて混練後、ポリフロンデイスパージョンD1液を0.55ml加え混合したものを、カーボンペーパー100×

128mmに塗布し、風乾後、空气中で300℃で約30分焼成した。この電極の触媒層に電解液として4.5mol/l硫酸を保持させる。以上のように構成した酸化剤電極を酸化剤電極Bと名付ける。実施例1。

本実施例は、酸化剤の供給孔に酸化剤中の水分濃度をコントロールする装置を備えたメタノール燃料電池である。その外観の概略を第1図に示す。前述の燃料極電極Aと酸化剤極電極Bにより、電極間に希硫酸を含有したイオン交換膜（CMV：商標名・旭化成製）を電解質として介在させた積層セルの電池スタック10を構成した。電池スタック10への酸化剤供給孔11に水分濃度コントロール装置7を備えた。第5図は、水分濃度コントロール装置（I）の概略図である。酸化剤供給部12の温度が40℃になるように補正装置13によりフィードバック制御し、酸化剤極排出ガスを調節した。水分濃度コントロール装置（I）を備えることにより、電池スタック10へ供給される酸化剤中の水分を5～8%の水蒸気分圧の範

図でコントロールすることができた。

実施例 2.

本実施例は、酸化剤供給孔 11 に水分濃度コントロール装置 (II) を備える以外は前記の実施例 1 と同じ燃料電池である。該装置 (II) の概略図を第 6 図に示した。酸化剤極へ供給される酸化剤の水分を水分検知器 18 で検知し、補正装置 13 により生成水を含んだ酸化剤極排出ガスの 1 部を循環させる量を調節する。水分検知器で水分が 6 % の水蒸気分圧になるように設定したところ、酸化剤中の水分を水蒸気分圧 5 ~ 7 % の範囲でコントロールすることができた。

実施例 3.

酸化剤供給孔 11 に水分濃度コントロール装置 (III) を備える以外は前記の実施例 1 と同じ燃料電池である。該装置 (III) の概略図を第 7 図に示す。水蒸気生成部 19 の温度を温度検出部 20 で検出し、水蒸気生成部の温度を 40 °C に維持するように補正装置 13 によりフィードバック制御し酸化剤極排出ガス (50 ~ 55 °C) 循環量の調節

を行なった。該装置 (III) を備えることにより電池スタック 10 へ供給される酸化剤中の水分を 5 ~ 6 % の水蒸気分圧の範囲でコントロールできた。

前述の実施例 1, 2, 3 を用いて、電流密度 60 mA/cm² における電池の 600 時間の連続試験を行なった。燃料タンク 9 にはメタノール 1 mol / l - 硫酸 1.5 mol / l のアノライトを充填し、このアノライトを電池スタックへ循環して、燃料濃度を保つようにメタノールと水を供給した。上記の試験における通電時間と出力電力との関係を第 8 図に示す。

実線のカーブ (I) は実施例 1 の出力電力を示し、破線のカーブ (II) は実施例 2 の出力電力を示し、1 点鎖線のカーブ (III) は実施例 3 の出力電力を示す。

2 点鎖線のカーブ (IV) は比較例として示した従来の燃料電池の出力電力を示し、この従来例の構成は次の如くである。即ち、酸化剤の供給に水分濃度コントロール装置を設置せず、ファン付設により空気を供給する以外は実施例 1 と同様であ

る。

〔発明の効果〕

上記の各実施例 1, 2, 3 に示したように、本発明を適用すると、酸化剤中の水分濃度を所定濃度範囲に維持することが可能であり、これによって電解液保持量の維持ができるので、燃料電池の性能向上及び燃料電池の出力電力を変動することなく長時間維持できる効果がある。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例の概要的な外観斜視図。第 2 図は、酸化剤極の電解液保持量と単位電池電圧の関係を示した図表。第 3 図は、水蒸気分圧と電解液保持量の関係を示した図表。第 4 図は、メタノール-空気酸性電解質燃料電池の単位構成図である。

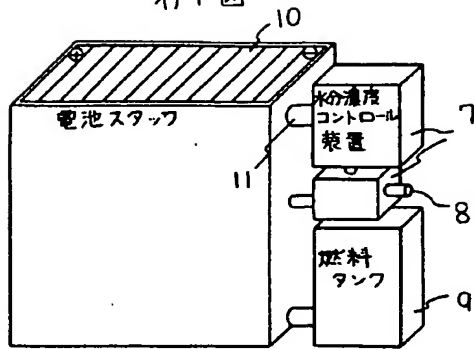
第 5 図乃至第 7 図はそれぞれ本発明を適用して構成した水分濃度コントロール装置の説明図である。

第 8 図は本発明の効果を説明するための図表である。

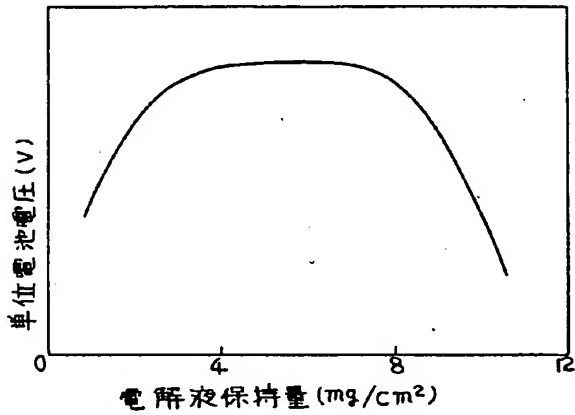
1 … 燃料極、2 … 酸化剤極、3 … 電解質、4 … セパレータ、5 … カーボンペーパー、6 … 触媒層。

代理人 弁理士 秋本正実

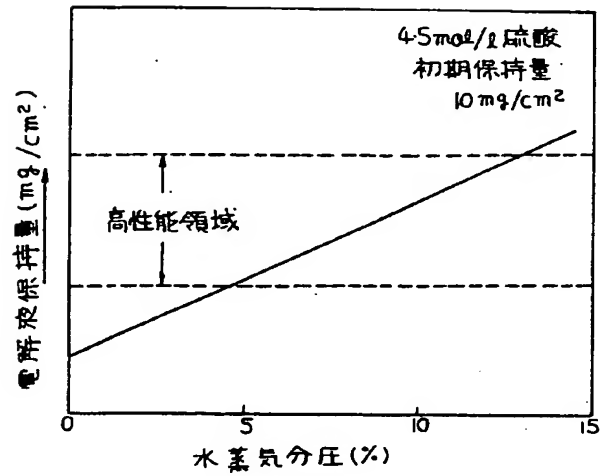
第1図



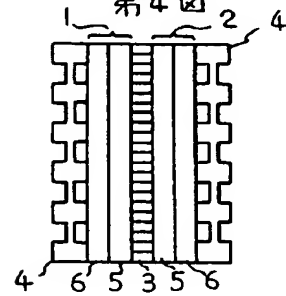
第2図



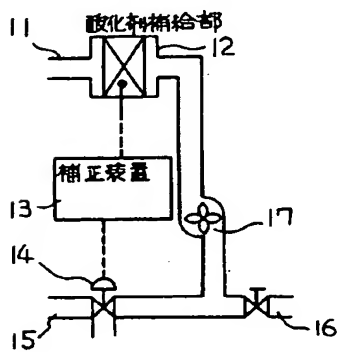
第3図



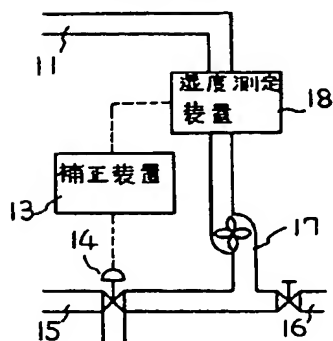
第4図



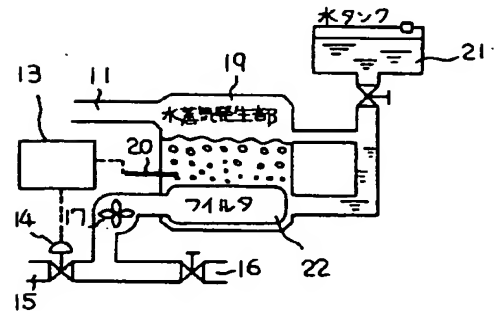
第5図



第6図



第7図



第8図

